

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-223621

(43)Date of publication of application : 12.08.1994

(51)Int.Cl.

H01B 1/16  
C08K 7/06  
C09D 5/24  
H05K 1/09  
H05K 3/12  
H05K 3/46

(21)Application number : 05-013928

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 29.01.1993

(72)Inventor : HAKOTANI YASUHIKO  
ITAGAKI MINEHIRO

## (54) CONDUCTOR PASTE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a low conductive resistance via electrode, which has no possibility of cavities inside via and ensures its adhesion to a via hole, for a ceramic multilayer wiring board which has an inside electrode made of copper and zero firing shrinkage in a plane direction.

CONSTITUTION: Conductor for via has CuO powder as conductor material, inorganic components containing Cu powder of average size 5.0-20.0 $\mu$ m and composed of 30.0-70.0wt.% conductor material and 30.0-70.0wt.% crystallized glass ceramic powder with the glass transition temperature higher than the glass transition temperature of insulating material, and organic vehicle composed of at least organic binder and solvent. Conductor paste composition in which the Cu powder represents 10.0-60.0wt.% of the conductor material is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

**PAT-NO:** JP406223621A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 06223621 A  
**TITLE:** CONDUCTOR PASTE COMPOSITION  
**PUBN-DATE:** August 12, 1994

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**  
HAKOTANI, YASUHIKO  
ITAGAKI, MINEHIRO

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**  
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD N/A

**APPL-NO:** JP05013928  
**APPL-DATE:** January 29, 1993

**INT-CL (IPC):** H01B001/16 , C08K007/06 , C09D005/24 , H05K001/09 , H05K003/12 , H05K003/46

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide a low conductive resistance via electrode, which has no possibility of cavities inside via and ensures its adhesion to a via hole, for a ceramic multilayer wiring board which has an inside electrode made of copper and zero firing shrinkage in a plane direction.

**CONSTITUTION:** Conductor for via has CuO powder as conductor material, inorganic components containing Cu powder of average size 5.0-20.0 $\mu$ m and composed of 30.0-70.0wt.% conductor material and 30.0-70.0wt.% crystallized glass ceramic powder with the glass transition temperature higher than the glass transition temperature of insulating material, and organic vehicle composed of at least organic binder and solvent. Conductor paste composition in which the Cu powder represents 10.0-60.0wt.% of the conductor material is used.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-223621

(43)公開日 平成6年(1994)8月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16		Z 7244-5G		
C 0 8 K 7/06	K C J	7242-4J		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4J		
H 0 5 K 1/09		Z 6921-4E		
3/12	B	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-13928	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)1月29日	(72)発明者	箱谷 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	板垣 峰広 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 武田 元敏

(54)【発明の名称】 導体ペースト組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 銅を内部電極とし、平面方向への焼成収縮がゼロのセラミック多層配線基板において、ビア内部での空隙の発生を解決し、ビア孔に確実に密着し、導体抵抗の低いビア電極を得る。

【構成】 ビア用の導体に、導体物質としてCuO粉末と、平均粒径5.0～20.0μmのCu粉末を含み、前記導体物質30.0～70.0重量%と、ガラス転移温度が絶縁材料のガラス転移温度よりも高い温度の結晶化ガラスセラミック粉末30.0～70.0重量%からなる無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分を備え、前記Cu粉末が前記導体物質の10.0～60.0重量%を占める導体ペースト組成物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体物質として酸化第二銅粉末と、平均粒径5.0〜20.0 $\mu$ mの銅粉末を含み、前記導体物質30.0〜70.0重量%と、ガラス転移温度が絶縁材料のガラス転移温度よりも高い温度の結晶化ガラスセラミック粉末30.0〜70.0重量%からなる無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分を備え、前記銅粉末が前記導体物質の10.0〜60.0重量%を占めることを特徴とする導体ペースト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回路基板の導体ペースト組成物に関するものであり、特に低温焼成セラミック多層配線基板(以下、MLCと略す)のビア電極材料として使用される導体ペースト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】セラミック誘電体基質に適用する導体組成物には、Au、Ag/Pd等の貴金属を用いるものと、W、Mo、Ni、Cu等の卑金属を用いる場合がある。特にセラミック多層配線基板は、この金属材料に有機バインダ、溶剤を加えてペースト状にしたものをアルミナなどの絶縁基板上にスクリーン印刷し、焼き付けて導体パターンを形成するものである。

【0003】また、セラミック多層配線基板では、これらの導体ペーストの他、絶縁材料としてセラミックやガラス粉末を有機バインダを溶かした溶剤中に分散させたものを用いて多層化する方法と、前記の絶縁粉末、有機バインダ等からなるグリーンシート上に、前記導体ペーストでパターン形成したものを積層して多層化する方法がある。

【0004】これらに使用される金属導体材料に注目すると、Au、Ag/Pdは空気中で焼成できる反面、貴金属であるためコストが高い。一方、W、Mo、Ni、Cuは、卑金属で安価であるが、焼成雰囲気還元雰囲気か、中性の雰囲気で行う必要がある。またW、Moでは、1500℃以上の高温焼成となる。さらに信頼性の面からAuでは、半田食われが問題となり、Ag/Pdでは、マイグレーションおよび導体抵抗が高いという問題がある。

【0005】そこで、安価で電気抵抗が低く、半田付け性の良好なCuを用いるようになってきた。

【0006】例えば、米国特許第4,072,771号には、Cuペーストの組成、同じく特開昭56-93396号公報に開示されている。前者はCu粉にガラスフリットを含有する組成物、後者はガラスフリットを含まない組成物での構成が記載されている。

【0007】しかし、Cuを使う上でも課題がある。それは、Cu電極による誘電体基質への焼成は還元もしくは中性雰囲気となり、ペースト中の有機バインダの分解除去が困難となるからである。これは、窒素中の酸素濃

度が低い場合バインダの分解が起こらず、カーボンの形で残りメタライズ性能に悪影響を及ぼす。逆に、酸素濃度が高いと、Cu電極が酸化され誘電体中に拡散して電極として機能しなくなる。そのため焼成は、窒素雰囲気中に若干の酸素をコントロールしながら供給することで行なわれる。そして、残存したカーボンが酸化銅と反応して電極層にブリスタを発生させたり、電極-誘電体間のマッチングを悪くさせる要因となる。このようにCuペーストは、有機バインダの使用に多くの課題を有している。

【0008】そこで近年、導体材料の出発原料に酸化第二銅(CuO)を用いる新しいCu電極セラミック多層配線基板の製造方法が開発された。つまりセラミックグリーンシート上にCuO導体組成物によって配線パターンを形成し、積層の後、酸化性雰囲気中の熱処理で前記CuO導体組成物、およびセラミックグリーンシート中の有機残基を熱分解する工程と、還元雰囲気中の熱処理でCu金属に還元する工程と、窒素雰囲気でのセラミック基質の焼成を行なう工程より作成されるという構成を備えたものである。

【0009】例えば、米国特許第4,795,512号公報、同じく米国特許第4,863,683号公報に開示されている。このセラミック積層体の製造方法によれば、絶縁基板およびペースト中の有機バインダの分解除去が容易となり、かつ良好なCuのメタライズが得られる。

【0010】また、このセラミック積層体の製造方法で用いるビア用の導体組成物としては、基板とビアとの焼成収縮を一致させるために、CuO粉末の他にガラスフリットと、MgO粉末、さらにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>のうち少なくとも1種以上を含有した無機成分と、有機ビヒクル成分を含む導体ペーストが用いられることが提案されている。

【0011】セラミック多層配線基板は、焼成時に焼結に伴う収縮が生じる。この焼結に伴う収縮は、使用する基板材料およびグリーンシート組成の管理はもちろん、粉体ロットの違いや積層条件(プレス圧力、温度)を十分管理しても、一般に±0.5%程度の収縮誤差が存在するといわれている。この課題を解決し、内部導体に銅を用い、平面方向の収縮がゼロのセラミック多層配線基板の製造方法が提案されている。

【0012】また、CuOを主成分とする導体ペースト組成物で電極パターンを形成した少なくとも有機バインダ、可塑剤を含むガラス・セラミックよりなるグリーンシートを所望枚数積層した後、前記ガラス・セラミックの焼成温度では焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートを前記ガラス・セラミック積層体の両面、もしくは片面に積層した後、これらを空気中で多層体内部の有機バインダが分解、飛散する温度で熱処理し、しかる後、水素もしくは水素と窒素の混合ガス雰囲気中で還元熱処理を行ない、さらに前記還元熱処理済み多層体を窒

素雰囲気中で焼結させ、しかる後、焼結しない無機組成物を取り除くことを特徴とするセラミック多層配線基板の製造方法が提案されている。

【0013】また、上記の平面方向の収縮がゼロのセラミック多層配線基板においては、ビアの焼成収縮は縦方向(基板厚み方向)にのみ起こるため、ビア孔に確実に密着した緻密な構造の信頼性の高いビア導体としては、CuOなどの導体材料とガラス転移温度が絶縁材料のガラス転移温度よりも高い結晶化ガラスセラミック粉末からなる無機成分と、有機ビヒクル成分を備えた導体ベース組成物を用いるのが適当であることが提案されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようなCuOを銅内部電極の出発材料にして、平面方向に収縮を起こさないセラミック多層配線基板の製造において、前記ビア用導体ベースを用いた場合、ビア孔に確実に密着した緻密な構造の信頼性の高いビアが形成されるが、ビアの導体抵抗が高くなるという問題が生じた。

【0015】本発明は上記課題に鑑み、導体抵抗が低く、ビア孔に確実に密着した緻密な構造の信頼性の高いビアを形成するビア用の導体ベース組成物を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明のビア用の導体ベース組成物は、導体物質として酸化第二銅(CuO)粉末と、平均粒径5.0~20.0 $\mu$ mの銅(Cu)粉末を含み、前記導体物質30.0~70.0重量%と、ガラス転移温度が絶縁材料のガラス転移温度よりも高い温度の結晶化ガラスセラミック粉末30.0~70.0重量%からなる無機成分と、少なくとも有機バインダと溶剤よりなる有機ビヒクル成分を備え、前記銅(Cu)粉末が前記導体物質の10.0~60.0重量%を占めることを特徴とする。

【0017】

【作用】本発明によれば、ビア孔を形成する絶縁材料が焼結しビア孔が形成された後に、ビア孔内部のビア導体材料中のガラス成分が軟化し、ビア導体が焼結するため、ビア導体部分での断線やビア孔内部に空隙が発生せず、ビア孔に確実に密着した緻密な構造のビア導体が形成でき、また導体物質にCu粉末を含むため、導体物質がCuOのみの場合に比べ、導体抵抗のより低いビア電極が形成できる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の一実施例のセラミック多層配線基板について図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施例のグリーンシート積層体の断面図を示す。

【0019】まず、セラミック多層配線基板の作成方法を説明する。

【0020】基板材料のガラス・セラミックには、ガラス粉末にセラミック材料としてのアルミナ粉末を重量比で50対50とした組成物(日本電気硝子社製、MLS-27、ガラス転移温度520℃)を用いた。このガラス・セラミック粉を無機成分とし、有機バインダとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてジ-n-ブチルフタレート、溶剤としてトルエンとイソプロピルアルコールの混合液(30対70重量比)を混合し、スラリーした。

【0021】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上に厚み約200 $\mu$ mのシート成形した。このとき、造膜から乾燥、打ち抜き、さらには必要に応じてビアホール加工を行なう各工程を連続的に行なうシステムを使用した。ビアホール径は、0.15mmであった。

【0022】次に、内部電極用ペーストとしては、CuO粉(京都エレクトックス社製、平均粒径3 $\mu$ m)に、接着強度を得るためのガラスフリット(日本電気硝子社製、LS-0803ガラス粉末、平均粒径2.5 $\mu$ m)を3wt%加えたものを無機成分とし、有機バインダであるエチルセルロースをタービネオールに溶かした有機ビヒクルとを加えて、3段ロールにより適度な粘度になるまで混練し作成した。

【0023】また、ビアホール電極用ペーストとしては、無機組成としてCuO粉(京都エレクトックス社製、平均粒径3 $\mu$ m)、結晶化ガラスセラミック粉末(日本電気硝子社製、MLS05、ガラス転移温度670℃)、Cu粉末(福田金属箔粉社製、SRC、平均粒径15 $\mu$ m)を、表1に示したように、Cu粉末量を種々変化させた組成で配合し、さらに有機バインダであるエチルセルロースをタービネオールに溶かした有機ビヒクルとを加えて、3段ロールにより適度な粘度になるまで混練し作成した。上記の導体ペーストを用いて導体パターンの形成およびビアホールの埋め印刷をスクリーン印刷法によって行なった。

【0024】

【表1】

## 導体ペースト組成と焼成後の特性

No.		1	2	3	4	5
導体物質中のCuの割合 (wt.%)		0	15	35	55	80
配合組成	CuO (wt.%)	50.0	42.5	32.5	22.5	10.0
	Cu (wt.%)	0.0	7.5	17.5	27.5	40.0
	ガラスセラミック (wt.%)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
ビア抵抗 ( $m\Omega$ / ビア)		15.2	10.3	6.0	6.9	open
ビア構造		良好	良好	良好	良好	断線

【0025】次に、焼結の起こらないグリーンシートの作成は、無機成分としてアルミナ（住友化学工業社製、ALM-41、平均粒径 $1.9\mu m$ ）粉末のみを用い、前記ガラス・セラミック基板用グリーンシートと同様のグリーンシート組成で、同様の方法でグリーンシート（厚み $300\mu m$ ）を作成した。

【0026】前記導体形成済みガラス・セラミックグリーンシートを所定の枚数積み重ね、さらにその両面に前記アルミナグリーンシートを重ね合わせる。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は温度が $80^\circ C$ 、圧力は $200kg/cm^2$ であった。図1にそのグリーンシート積層体の断面図を示し、1は前記基板材料のガラスセラミックによるグリーンシート層、2は内部電極層、3はビア電極、4はアルミナによるグリーンシート層である。

【0027】次に、前記積層体をアルミナ96%基板上に載せ、以下に説明する工程で焼成した。まず最初は、脱バインダ工程である。本実施例に使用したグリーンシート、CuOペーストの有機バインダは、ポリビニルブチラールおよびエチルセルロースである。したがって空気中での分解温度は $500^\circ C$ 以上あればよいので、 $600^\circ C$ の温度で前記積層体の脱脂処理を行なった。その後、前記積層体を水素ガス100%雰囲気中で、 $200^\circ C$ —5時間で還元した。このときのCu層をX線回折により分析したところ、100%Cuであることを確認した。

【0028】次に焼成工程は、メッシュベルト炉で純窒素中 $900^\circ C$ で1時間焼成した（ $900^\circ C$ の保持時間は約12分である）。このとき、基板の反りと厚み方向の焼結収縮を助けるため、アルミナ焼結基板を載せて加圧するようにして焼成を行なった。焼成後の積層体の表面には、未焼結のアルミナ層が存在するため、酢酸ブチル溶剤中で超音波洗浄を行なったところ、アルミナ層をきれいに取り除くことができた。

【0029】この焼成後の基板は反りもなく、基板の収縮率は0.1%以下で、また反りもなかった。基板の両面に

\*市販のCuペースト（デュボン社製、QP153）にて最上層パターンをスクリーン印刷により形成、乾燥後、前記焼成と同様に $900^\circ C$ で1時間焼成で行なった。

【0030】こうして得られたセラミック多層配線基板はビア電極の抵抗を測定し、また基板断面のSEM観察により、ビアと内部電極パターンとの接合性、ビア構造を確認した。それらの結果を表1に示し、この表1から明らかなように、導体物質中のCu配合量が増えるに従ってビア電極の抵抗は低下した。

【0031】また、配合組成No. 1, 2, 3, 4については、ビア導体と配線導体の接触部分での断線やビア孔内部の空隙が発生せず、ビア孔内壁に確実に密着した緻密な構造のビア導体が形成できた。しかし、導体物質中のCu粉末の割合が60重量%を超えると、焼成後の基板のビアホール体積よりビアに充填された導体組成物の焼成体積が大きくなり、内部配線導体とビア電極の断線が生じた。配合組成No. 4において、ビアの抵抗値が配合組成No. 3のビアより若干高くなったのは、ビアホールとビア導体との体積のミスマッチが生じかけているためと思われる。

【0032】なお、ビア導体ペースト中の導体物質とガラスセラミックの比率を変化させたものを作成して、同様にセラミック多層配線基板を製造した。このとき、導体物質の比率が30重量%以上含有されていないビア導体ペースト（ガラスセラミック成分が多い）を用いたものでは、ビア孔内部の空隙が発生せず、ビア孔内壁に確実に密着した緻密な構造のビア導体が形成されたが、ガラスセラミック成分が多すぎるために導通が得られなかった。

【0033】一方、導体物質の比率が70重量%を超えるビア導体ペースト（ガラスセラミック成分が少ない）を用いたものでは、導体の焼結収縮によりビア孔内部やビア—内部電極パターン接合部に空隙が発生し、断線も見られた。

【0034】また、ビア導体ペースト中のCu粉末の粒

径を変化させたものを作成して、同様にセラミック多層配線基板を製造し、評価した。粒径 $3.0\mu\text{m}$ のCu粉を用いた場合、基板焼成の脱バインダ工程でCuがCuOに酸化される際の体積膨張が大きく、層間のデラミネーションやビア電極破壊等が生じた。一方、粒径 $30\mu\text{m}$ のCu粉を用いた場合、ペースト中へのCu粉の分散が難しく、またビアホールへのペースト充填も十分に行なえなかった。

# 【0035】

【発明の効果】以上説明したように本発明の導体ペースト組成物は、ビア孔を形成する絶縁材料が軟化し焼結してビア孔が形成された後に、ビア孔内部のビア導体材料中のガラス成分が軟化しビア導体が焼結するので、ビア

導体部分での断線やビア孔内部に空隙が発生せず、ビア孔に確実に密着した緻密な構造の信頼性の高いビア導体が形成できる。また導体物質にCu粉末を含むため、導体物質がCuOのみの場合に比べ、導体抵抗のより低いビア電極が形成できる。

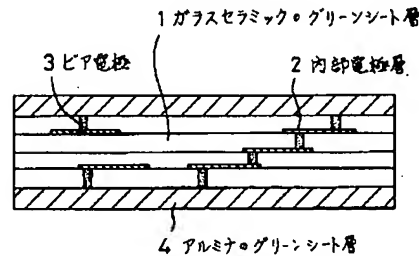
# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のグリーンシート積層体の断面図である。

# 【符号の説明】

1…ガラス・セラミックのグリーンシート層、 2…内部電極層、 3…ビア電極、 4…アルミナのグリーンシート層。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H05K 3/46

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

S 6921-4E